

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012326
(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.CI.

C08F 20/26
C08F 12/04
C08F 22/40
C08F246/00
G03F 7/004
G03F 7/033
G03F 7/039
G03F 7/30
G03F 7/40
H01L 21/027
H01L 21/3065

(21)Application number : 09-165935

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 23.06.1997

(72)Inventor : NOZAKI KOJI
YANO EI

(54) ACID-SENSITIVE POLYMER, RESIST COMPOSITION, FORMATION OF RESIST PATTERN AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer, having practicable sensitivity and capable of forming a fine pattern without swelling and peeling at a low cost by including a specific lactone structure as a protective group of carboxyl group in the side chain of a resin and an additional acidic functional group having a protective group unstable to acids in the side chain of the resin.



SOLUTION: This polymer is capable of forming a coating film insoluble in a basic aqueous solution and is obtained by including a lactone structure (especially 2-hydroxy- γ -butyrolactone) of formula I [(n) is a number of 1-4; R is H, an alkyl, etc.], as a protective group of carboxyl group in the side chain and further an additional acidic functional group, unstable to acids and having carboxyl group containing a protective group represented by, e.g. formula II [R1 is a (substituted) 1-4C alkyl; Z is plural atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon group together with C combined with R1] in the side chain.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

[of, re]ection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

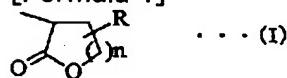
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the polymer of a coat plasticity insoluble in a basic water solution, and is a degree type (I).

[Formula 1]



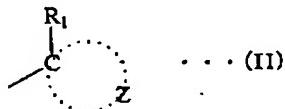
It is the acid sensitivity polymer which contains the lactone structure expressed by (it is combinable with the location of the arbitration except the 2nd place which n is the integer of 1–4, and R is hydrogen or the alkyl group of arbitration, an alkoxy group, and an alkoxy carbonyl group, and is carrying out the ester bond) as a protective group of the carboxyl group of a resin side chain, and contains the acid functional group of the addition which has an unstable protective group to an acid further in a resin side chain.

[Claim 2] The acid sensitivity polymer according to claim 1 with which said lactone part is characterized by being 2-hydroxy-gamma-butyrolactone.

[Claim 3] The acid sensitivity polymer according to claim 1 or 2 characterized by being the member chosen from the group which the configuration monomeric unit in said acid sensitivity polymer becomes from an acrylate (meta) system monomeric unit, a vinyl phenol system monomer configuration unit, and N-permutation maleimide system monomeric unit.

[Claim 4] The degree type from which the acid functional group of the addition in said acid sensitivity polymer can secede with an acid (II)

[Formula 2]



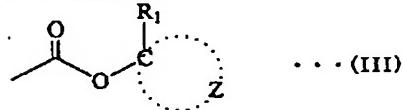
(In an upper type, R1 expresses the alkyl group of the straight chain which has 1–4 carbon atoms, or branched chain.) a permutation or unsubstituted either — you may be — ZR1 it is the need completing an alicyclic hydrocarbon radical with the united carbon atom -- two or more -- the atom of an individual -- expressing -- it is characterized by having a carboxyl group containing the protective group shown -- An acid sensitivity polymer given in any 1 term of claims 1–5.

[Claim 5] The acid sensitivity polymer according to claim 1 to 5 characterized by containing the monomeric unit which has an ester group containing the polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part which had the structure from which it can secede according to an operation of the acid produced from a photo-oxide generating agent in the acid functional group of said addition.

[Claim 6] The acid sensitivity polymer according to claim 5 with which a polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part with the structure from which it may be desorbed with the acid of said monomeric unit is characterized by including an adamantyl radical or a norbornyl radical.

[Claim 7] The protective group content carboxyl group of said addition is a degree type (III).

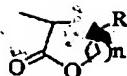
[Formula 3]



(-- in an upper type, R1 and Z are the same as said definition respectively.) -- acid sensitivity polymer according to claim 6 characterized by what is expressed.

[Claim 8] Degree type (I)

[Formula 4]



... (I)

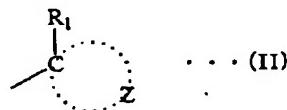
n -- the integer of 1-4 -- it is -- R -- hydrogen or the alkyl group of arbitration, and an alkoxy group -- the location of the arbitration except the 2nd place which is an alkoxy carbonyl group and is carrying out the ester bond -- being combinable -- the lactone structure expressed In the basic water solution which contains as a protective group of the carboxyl group of a resin side chain, and contains further the acid functional group of the addition which has an unstable protective group to an acid in a resin side chain, the acid sensitivity polymer of an insoluble ***** plasticity, It is the resist constituent with which it is characterized by the ability of a protective group unstable in said acid to become meltable [after desorption] in a basic water solution and in which development with a basic water solution is possible including the photo-oxide generating agent which can generate the acid in which the aforementioned acid will be desorbed from an unstable protective group, and it will deal if the radiation for image formation is absorbed and it decomposes.

[Claim 9] The resist constituent according to claim 8 with which said lactone part is characterized by being 2-hydroxy-gamma-butyrolactone.

[Claim 10] The resist constituent according to claim 8 or 9 characterized by being the member chosen from the group which the configuration monomeric unit in said acid sensitivity polymer becomes from an acrylate (meta) system monomeric unit, a vinyl phenol system monomeric unit, N-permutation maleimide system monomeric unit, and a styrene system unit.

[Claim 11] The degree type from which the acid functional group of the addition in said acid sensitivity polymer can secede with an acid (II)

[Formula 5]



... (II)

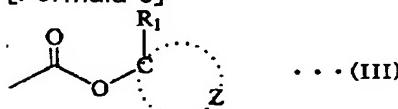
(In an upper type, R1 expresses the alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain.) a permutation or unsubstituted either -- you may be -- ZR1 it is the need completing an alicyclic hydrocarbon radical with the united carbon atom -- two or more -- the atom of an individual -- expressing -- it is characterized by having a carboxyl group containing the protective group shown -- A resist constituent given in any 1 term of claims 8-10.

[Claim 12] The resist constituent according to claim 8 to 11 characterized by containing the monomeric unit which has an ester group containing the polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part which had the structure from which it can secede according to an operation of the acid produced from a photo-oxide generating agent in the acid functional group of said addition.

[Claim 13] The resist constituent according to claim 12 with which a polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part with the structure from which it may be desorbed with the acid of said monomeric unit is characterized by including an adamantyl radical or a norbornyl radical.

[Claim 14] The protective group content carboxyl group of said addition is a degree type (III).

[Formula 6]



... (III)

It is the resist constituent according to claim 13 characterized by what is expressed with (R1 and Z are the same as said definition respectively in an upper type).

[Claim 15] A resist constituent given in any 1 term of claims 8-14 characterized by the absorbance in deep-ultra-violet-range wavelength being 1.75 or less when a coat is formed on a quartz substrate.

[Claim 16] A resist constituent given [the solvent chosen from ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxy ROPIONETO, ethyl-3-ethoxy propionate, and the solvent group that consists of propylene glycol methyl ether acetate] in independent or any 1 term of claims 8-15 characterized by including the combined solvent.

[Claim 17] The resist constituent according to claim 16 characterized by including the solvent chosen from the solvent group which consists of butyl acetate, gamma-butyrolactone, or propylene glycol methyl ether as an addition solvent.

[Claim 18] The resist pattern formation approach characterized by including the process which applies a resist constituent given in any 1 term of claims 8-17 on a substrate, and forms the resist film, the process which exposes said resist film with the radiation which can carry out induction of the decomposition of the photo-oxide generating agent in said resist constituent, and the process which develops said resist film in a basic water

solution after said exposure process.

[Claim 19] The process which applies a resist constituent given in any 1 term of claims 8–17 on a substrate, and forms the resist film, The process which exposes said resist film with the radiation which can carry out induction of the decomposition of the photo-oxide generating agent in said resist constituent, The manufacture approach of the semiconductor device characterized by consisting the process which develops said resist film in a basic water solution after said exposure process, and forms a resist pattern, and said resist pattern of a process which etches said substrate into a mask.

[Claim 20] The process which forms said resist film is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 19 characterized by performing so that the solution of said resist constituent may be formed on said substrate at the thickness of 0.1–2 micrometers.

[Claim 21] Said exposure process is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 19 or 20 characterized by performing using KrF excimer laser.

[Claim 22] Said exposure process is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 19 or 20 characterized by performing using ArF excimer laser.

[Claim 23] Said development process is the manufacture approach of the semiconductor device of claim 19–22 characterized by performing as said basic water solution using an alkaline water solution given in any 1 term.

[Translation done.]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist constituent in which development is possible, and the pattern formation approach with a basic water solution. In recent years, high integration progresses, as for the semiconductor integrated circuit, LSI and VLSI are put in practical use, and the minimum line width of a circuit pattern has reached the field of a subhalf micron. For this reason, it is indispensable to establish ultra-fine processing technology, and the wavelength of the ultraviolet rays of the exposure light source is made to shift to the short wavelength of a far-ultraviolet field as a solution of this demand in the lithography field. Furthermore, research of the exposure approach using the light source of the wavelength of deep ultra-violet range is also done briskly. Development of the ingredient with which a resist ingredient also has more little absorption of light in such short wavelength, and has an ingredient and sensibility fitness and high dry etching resistance in connection with this serves as pressing need.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the photolithography using krypton fluoride excimer laser (it omits the wavelength of 248nm and Following KrF) as the new exposure light source in semi-conductor manufacture is studied briskly, and utilization is also starting. As a resist with the high sensitivity and high resolution which can respond to such a source of short wave Nagamitsu the resist presentation using the concept called a chemistry magnification mold is presented by H.Ito and others of U.S. IBM (J. -- M.J.Frechet et al., Proc.Microcircuit Eng., and 260 (1982) --) H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T.Davidson, ed., ACS11 (1984), USP4,491,628 (1985). The fundamental concept makes catalytic reaction cause in the resist film, raises an apparent quantum yield, and attains high sensitivity-ization.

[0003] If chemistry magnification mold POJIREJISUTO which is studied and used former very widely and which added PAG (Photo Acid Generator) which generates an acid by light to the t-butoxycarbonyl(t-BOC)-ized polyvinyl phenol (PVP) is taken for an example, in the exposure section of a resist, with heating (PEB) after exposure, the t-BOC radical which is a protective group will ****, and it will become isobutene and a carbon dioxide. The proton acid produced at the time of desorption serves as a catalyst, a deprotection reaction advances continuously, and the polarity of the exposure section changes a lot. On the other hand, a register pattern is formed by choosing a suitable developer.

[0004] In recent years, research of the lithography using ArF (argon fluoride) excimer laser with more short wavelength (wavelength of 193nm) also prospers to creation of devices with a still higher degree of integration, such as DRAM of a gigabit class. When conventional phenol system resin is used on this wavelength, the absorption of light is strong and changing from base material resin is indispensable. Then, development of a resist applicable with such short wavelength is becoming pressing need.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the chemistry magnification mold resist applicable on such wavelength is studied briskly in recent years, the many use the methacrylic acid type resin which has the ester group called sentimentalism alicycle groups (for example, adamantane, an iso bornane, tricyclodecane, etc.) (for example, K.Nozaki et al, chem.Mater., 6 and 1492 (1994), K.Nakano et al, Proc.SPIE, 2195 and 194 (1994), R.D.Allen et al, Proc.SPIE, 2438, 474 (1994), etc.). These have realized dry etching resistance indispensable to a resist by including an alicycle group system ester group in resin. Since peeling of a resist arises by using an alicycle group machine on the other hand at the time of development or the problem that the solubility of the exposure section is insufficient arises, a means to introduce a carboxylic-acid unit into resin, or to thin a developer or to add alcohol, such as IPA, has been provided.

[0006] As a resist constituent which can form the detailed pattern which can solve these troubles [like], can use the standard alkali developer currently used by semi-conductor mass production, has usable sensibility, and does not have swelling The chemistry magnification mold resist using the base material resin which makes mevalonic lactone and 2-methyl-2-ADAMANTA Norian the protective group of a carboxylic-acid unit is reported

(KNozaki et al, Jpn.J.Appl.Phys., 35, L528 (1996)). This makes development possible with a standard developer because both protective groups ****, and it is also raising the substrate adhesion of a resist with the strong polarity of mevalonic lactone. However, the mevalonic lactone methacrylate which is a monomer had to be compounded at low temperature, and it was a problem that the mevalonic lactone of a raw material is expensive. [0007] This invention is to be able to solve the above-mentioned problem, able to use a standard alkali developer, have usable sensibility, and offer the new acid sensitivity polymer which can form the detailed pattern which does not have swelling and peeling cheaply, and a resist constituent. The purpose of this invention can respond also to the exposure light source of the deep ultra-violet range represented by KrF or ArF excimer laser again, and is to offer the new resist constituent excellent also in dry etching resistance. Another purpose of this invention is to enlarge the polar difference of the exposure section and the unexposed section, and offer the new resist constituent which can form the detailed pattern which has high sensitivity, high contrast, and high resolution.

[0008] Furthermore, another purpose of this invention is to offer the approach of generating a resist pattern using such a resist constituent, and the manufacture approach of the semiconductor device using this register pattern.

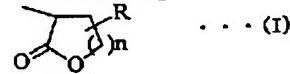
[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons set to a chemistry magnification resist constituent wholeheartedly as a result of research that the above-mentioned technical problem should be solved. As a polymer used as base material resin, the polymer of the coat plasticity which has a protective group content carboxyl group is used for the side chain of a monomeric unit. As a protective group of the carboxyl group of the polymer The knowledge that it is important using the compound containing the acid functional group of the addition which has a specific lactone part and has an unstable protective group to an acid in a resin side chain is acquired, and it came to complete this invention.

[0010] This invention is the polymer of the coat plasticity which has a protective group content carboxyl group in the side chain of a monomeric unit in the one field. The acid sensitivity polymer which can become meltable in a basic water solution when a protective group insoluble [in a the very thing basicity water solution] however unstable in the acid of the acid above mentioned additional functional group is desorbed from a side chain, If the radiation for exposure is absorbed and it decomposes, it will come to contain in said acid the photo-oxide generating agent which can generate the acid which may be desorbed from an unstable protective group. Said acid sensitivity polymer is the resist constituent in which development is possible in the basic water solution characterized by containing the lactone structure expressed by the degree type (I) as a protective group of said carboxyl group in that case.

[0011]

[Formula 7]



[0012] (n is the integer of 1-4, R is hydrogen or the alkyl group of arbitration, an alkoxy group, and an alkoxy carbonyl group, and it can combine with the location of the arbitration except the 3rd place which is carrying out the ester bond)

In the resist constituent by this invention, the acid sensitivity polymer used as the base material resin includes the various polymers to the ternary polymerization object of the copolymer containing the acid functional group of the addition which has an unstable protective group to an acid in a resin side chain to monomeric units including the above-mentioned lactone structure, those monomeric units, and the monomeric unit of others of arbitration etc.

[0013] The polymer used here is the acrylate system monomeric unit in which at least one of the monomeric units which constitute it preferably has a protective group content carboxyl group (meta), i.e., an acrylate system, a methacrylate system monomeric unit, a vinyl phenol system monomeric unit, N-permutation maleimide system monomeric unit, a styrene system monomeric unit, or a monomeric unit that has an ester group containing a short *** alicyclic hydrocarbon part. Moreover, if it is the monomeric unit which includes the structure represented by an adamantyl radical, the norbornyl radical, etc. in a polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part, in addition, it is desirable.

[0014] When a coat is formed for it on a quartz substrate, as for the resist constituent of this invention, it is desirable that the absorbance in the wavelength (180-300nm) of the exposure light source of deep ultra-violet range is 1.75 or less preferably further again. In the absorbance beyond this, when resist thickness is set to 0.4 micrometers, the permeability becomes 20% or less, and formation of a pattern becomes remarkably difficult.

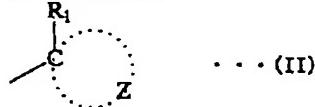
[0015] In the case of the above mentioned acid sensitivity copolymer, having the additional protective group content carboxyl group also has the desirable polymerization partner monomeric unit of the monomeric unit which has a protective group content carboxyl group. namely, the monomeric unit containing the first protective

group content carboxyl group in which an acid sensitivity copolymer contains said lactone part carried out as a protective group -- in addition, you may have the monomeric unit which contains the second unstable protective group content carboxyl group in an acid, and such a combination is also desirable. .

[0016] Here, the monomeric unit containing the second protective group content carboxyl group is a monomeric unit which contains the structure which has a carboxyl group containing the desirable protective group from which it can be desorbed according to an operation of the acid from said photo-oxide generating agent of the addition to the side chain of the monomeric unit, and can be expressed by the degree type (II) in that case as a protective group of said carboxyl group.

[0017]

[Formula 8]

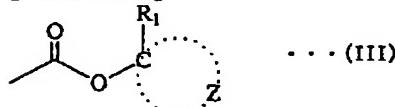


[0018] (In an upper type, R1 expresses the alkyl group of the straight chain which has 1–4 carbon atoms, or branched chain, you may be a permutation or unsubstituted any and Z expresses two or more atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom which R1 combined)

Although the second protective group content carboxyl group may exist with various gestalten, it is preferably expressed by the degree type (III).

[0019]

[Formula 9]



[0020] (In an upper type, R1 and Z are the same as said definition respectively)

The resist constituent of this invention is offered in the form of the solution which dissolved in the solvent chosen from the group which consists of ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-ethoxy propionate, propylene glycol methyl ether acetate, or those mixture preferably. Moreover, this resist solution may contain further the solvent chosen from the group which consists of butyl acetate, gamma-butyrolactone, propylene glycol methyl ether, and its mixture if needed as an auxiliary solvent.

[0021] Moreover, the process at which this invention applies the resist constituent of this invention on a processed substrate, The process which exposes the formed resist film with the radiation for image formation which can carry out induction of the decomposition of the photo-oxide generating agent of said resist constituent, The formation approach of a resist pattern characterized by coming to contain the process which develops the resist film after said exposure in a basic water solution, and the manufacture approach of the semiconductor device which etches by using as a mask the resist pattern formed by doing in this way are offered.

[0022] As for the resist film formed on the processed substrate, in the formation approach of the resist pattern by this invention, or the manufacture approach of a semiconductor device, it is desirable to heat-treat to said exposure process front and the back. That is, in this invention, while carrying out prebaking processing of the resist film before the exposure, before developing negatives by being after exposure, postbake processing in which it explained as PEB (postexposure baking) previously is performed. these heat-treatment -- a law -- according to a method, it can carry out advantageously.

[0023] In the case of the acid sensitivity copolymer of this invention, before occupying in the copolymer, 0.1 – 80-mol% of the content of the monomeric unit which has the lactone part of a formula (I) in an ester group is desirable, and it is recommended 10 – 50-mol% of more preferably. If the substrate adhesion of a resist will be spoiled and satisfying patterning will become impossible, if the content of these monomeric units is less than ten-mol%, and it exceeds 60-mol% conversely, since the monomeric unit containing the protective group part of the addition in which acid desorption is possible will decrease, if it becomes disadvantageous for formation of a detailed pattern and exceeds 80 more mol%, resin itself will change to a basic water solution possible [the dissolution].

[0024] Although 0.1 – 50wt% (percentage to polymer weight) is recommended, as for the content of a photo-oxide generating agent (PAG), it is recommended 1 – 15wt% of more preferably. Moreover, although, as for the weight average molecular weight of the polymer used for this invention, the range of 2000–1 million is recommended, the range of 5000–50,000 is recommended more preferably. the case where a solute with low solubility is used depending on the solubility of a solute although the entrainer added to a resist solution was unnecessary -- usually -- a main solvent -- receiving -- 1 – 30wt% -- although added, adding 10 to 20% more preferably is recommended.

[0025] Although the water solution of I represented by the potassium hydroxide etc. and the metal hydroxide belonging to II group and the water solution of the organic base which does not contain metal ions, such as tetraalkylammonium hydroxide, are mentioned, the basic water solution used as a developer is a water solution of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) more preferably, and may add an additive like a surfactant for improvement in a development effect.

[0026]

[Embodiment of the Invention] The formation approach of the resist constituent by this invention and a resist pattern can be enforced with various desirable gestalten so that he can understand easily from the following detailed explanation. This invention relates to the chemistry magnification mold resist constituent in which development is possible with the basic water solution for forming a positive resist pattern on a processed substrate. This resist constituent is the polymer of the coat plasticity which has a protective group content carboxyl group in the side chain of the (a) monomeric unit, as described above. The acid sensitivity polymer which can become meltable in a basic water solution when it is insoluble in a the very thing basicity water solution, it has the protective group of arbitration unstable in an acid in an acid different functional group from said carboxyl group and this is desorbed from a side chain, (b) If the radiation for image formation is absorbed and it decomposes, it will come to contain PAG (photo-oxide generating agent) which can generate the acid in which an acid is desorbed from an unstable protective group and it deals. Said acid sensitivity polymer contains the lactone part with which it is expressed by a front type (I) or (II) as a protective group of said carboxyl group in that case.

[0027] In the resist constituent of this invention, the protective group of the arbitration from which it is easily desorbed with heating is introduced into an acid different functional group from a protective group content carboxyl group under existence of an acid catalyst in the acid sensitivity polymer of base material resin. This protective group produces the chemistry magnification operation which reproduces proton acid by that desorption, and, for this reason, the resist constituent object of this invention can attain high sensitivity. Moreover, since an acid functional group generates after desorption of a protective group, the exposure section of the resist film serves as alkali soluble, therefore can form the positive pattern after development in a basic water solution. Furthermore, the lactone expressed with a formula (I) has a high polarity, and since it is a weak alkali meltalbe unit, it can realize higher alkali fusibility in the exposure section conjointly with the desorption of an unstable protective group in the aforementioned acid. In addition, in this invention, since pattern formation is performed using a polar change produced in a polymer, a pattern without swelling is obtained.

[0028] The structure of the acid sensitivity polymer used as base material resin in the resist constituent of this invention As long as the conditions for conditions which were described above, especially the mechanism of chemistry magnification are fulfilled Although it cannot limit especially, about the same dry etching resistance as a novolak resist is acquired, A polymer with the acrylate system monomeric unit and methacrylate system monomeric unit which have a polycyclic nature alicyclic hydrocarbon system compound in an ester group when it is taken into consideration that it has acid desorption nature, Or using a vinyl phenol system polymer, N-permutation maleimide system polymer, a styrene system polymer, etc. is recommended. When using deep ultraviolet and the light source with especially the wavelength of 250nm or less as the exposure light source, the absorption of light of the wavelength is important for especially an acrylate system and a methacrylate system polymer in a small point. If it puts in another way, when making deep ultraviolet into the exposure light source, it is desirable to use the polymer which has structure which does not contain a chromophore with large aromatic series ring which generally absorbs the light of deep ultra-violet range greatly and molar extinction coefficients, such as conjugated double bond.

[0029] In using the exposure wavelength of an ultrashort wavelength field like ArF excimer laser as the light source Since the transparency in the wavelength (193nm) concerned becomes still more important for formation of a resist pattern with dry etching resistance, Use of the polymer and division acrylate system which have the ester group from which polycyclic nature alicyclic hydrocarbon structure which is represented by an adamantly radical with high dry etching resistance, the norbornyl radical, etc. as described above can be contained, and it can be desorbed, and a methacrylate system polymer is recommended.

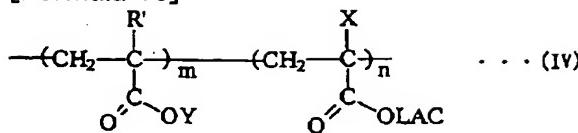
[0030] Although the molecular weight (weight average molecular weight, Mw) of acrylate or a methacrylate system polymer which was described above, and other acid sensitivity polymers can be changed in the large range, the range of it is 2,000–1,000,000 preferably, and it is 3,000–50,000 more preferably. In this invention, the acid sensitivity polymer which can be used is as being shown in a degree type (IV), when an acrylate (meta) system polymer is explained with reference to what is made into a subject. In addition (meta), an acrylate system 3 component copolymer can also be constituted according to this. In addition, these polymers may constitute the copolymer (the thing of two or more components is also included) of arbitration combining other suitable monomeric units, as long as it has acid sensitivity, as explained also in advance.

[0031] In this invention, the acid sensitivity polymer which can be used is as being shown in a degree type (IV), when the aforementioned (meta) acrylate system polymer is explained with reference to what is made into a

subject

[0032]

[Formula 10]



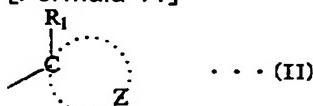
[0033] In addition (meta), an acrylate system 3 component copolymer can also be constituted according to this. In an upper type, R' expresses hydrogen, or expresses the substituent of arbitration, for example, a halogen, an alkyl group, a methylol radical, etc., and Y expresses what is represented by the acid desorption nature protective group of arbitration, for example, a tBu radical, a tetrahydropyranyl group, an isobornyl radical, and the 2-methyl-2-adamantyl radical. m and n are the mole ratios of each monomeric unit, and are $m+n=1$. Especially, it is a hydrogen atom, a halogen atom, low-grade alkyl groups (a methyl group, ethyl group, etc.), a cyano group, and others (chlorine, bromine, etc.), and X or LAC expresses the lactone part of a front type (I), respectively, as long as there is no notice.

[0034] The acrylate (meta) system polymer mentioned by this invention can be adjusted using the polymerization method generally used in polymer chemistry. For example, it can adjust advantageously by heating a predetermined monomer component under existence of azobisisobutironitoriru (2 and 2'-azobisisobutyronitril) used widely as a free radical initiator. moreover, acid sensitivity polymers other than an acrylate (meta) system polymer -- the same -- a law -- according to a method, it can adjust advantageously.

[0035] Moreover, when the acid sensitivity polymer contained as base material resin in it in the resist constituent of this invention takes the gestalt of a copolymer, the monomeric unit which contains an unstable protective group content acidity functional group in the second acid is a monomeric unit which contains the structure which can be more preferably expressed by the degree type (II) as a protective group of said acid functional group.

[0036]

[Formula 11]

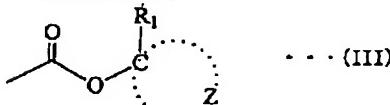


[0037] (In an upper type, R1 expresses the alkyl group of the straight chain which has 1-4 carbon atoms, or branched chain, you may be a permutation or unsubstituted any and Z expresses two or more atoms required to complete an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom which R1 combined)

Moreover, although it is said with various gestalten that a protective group content acidity functional group unstable in the second acid may exist, it is preferably expressed by the degree type (III).

[0038]

[Formula 12]

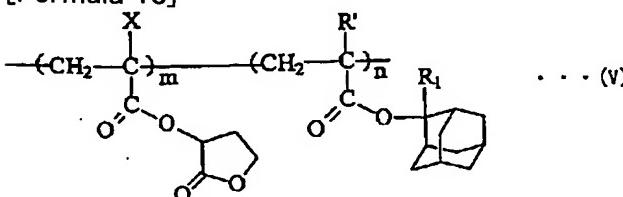


[0039] (In an upper type, R1 and Z are the same as said definition respectively)

When it states in more detail, the acid sensitivity copolymer which each monomeric unit has a protective group content carboxyl group, and can be advantageously used in operation of this invention is a copolymer preferably expressed by the degree type (V). When it states in more detail, the acid sensitivity copolymer which each monomeric unit has a protective group content carboxyl group, and can use advantageously in operation of this invention is a copolymer preferably expressed by the degree type (V).

[0040]

[Formula 13]

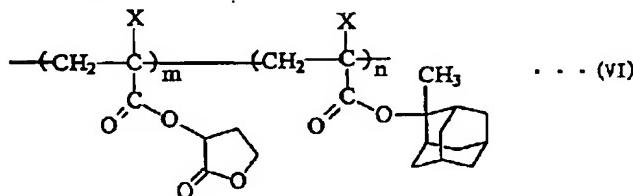


[0041] (the upper -- a formula -- setting -- R -- one -- R -- ' -- X -- m -- and -- n -- said -- a definition -- the same -- a principal chain -- carbon -- an atom -- having joined together -- a substituent -- R -- ' -- and

— X — the same -- or you may differ and they are a hydrogen atom or a methyl group preferably)
 In operation of this invention, the acid sensitivity copolymer which can be used still more advantageous is gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate / 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate copolymer shown in a degree type (VI).

[0042]

[Formula 14]



[0043] (X is the same from a methyl group or hydrogen -- or you may differ)

Such a copolymer or the resist constituent containing other polycyclic nature alicyclic ester shows that high dry etching resistance (RIE resistance) is acquired. Here, if it is going to acquire the RIE resistance of the novolak resist average by which the current general purpose is carried out, it is necessary to make into about 50mol% the content of the 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate which is the 2nd monomeric unit in a copolymer. Moreover, since this copolymer is structure which contains neither conjugated double bond nor an aromatic series ring, it is transparent in ultrashort wavelength (193nm) like ArF excimer laser.

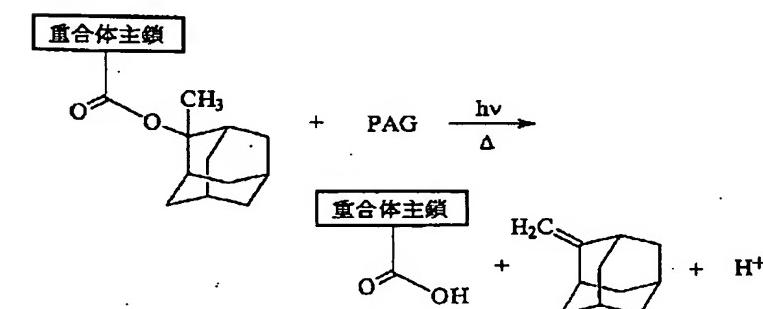
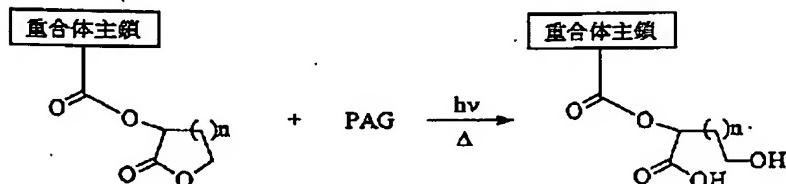
[0044] 20–70–mol% of the content of the gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate which is the 1st monomeric unit in a copolymer which was described above is desirable, and it is recommended 30–60–mol% of more preferably. If the content of these monomeric units is less than 20–mol%, peeling of a pattern will become remarkable, and if it exceeds 80–mol% conversely, resin itself will change to a basic water solution possible [the dissolution]. The content of this monomeric unit is 40–60–mol% still more preferably.

[0045] Moreover, the mechanism of the chemistry magnification in a copolymer including the 2nd monomeric unit which was described above is the same as the mechanism of general chemistry magnification, and the effectiveness of the alkali fusibility by the lactone in the 1st monomeric unit is added to this. That is, having high transparency is well known for deep ultra-violet range, and the polymer of an acrylic acid (meta) is for example, a front type (VI). In the copolymer expressed, since two kinds of ester sections contained in the structure do not contain a chromophore with a big molar extinction coefficient in 190–250nm, respectively, if PAG (photo-oxide generating agent) of optimum dose is combined, the high sensitivity resist constituent which can respond also to the exposure using deep ultraviolet advantageously will be obtained.

[0046] When a front-type polymer is used as the base material resin of a resist, in the resist exposure section, the following reactions advance to separate or coincidence. The reaction of an upper type consumes few moisture contained in the resist film, and a reaction advances. Therefore, when the moisture near the reacting point is consumed, this reaction ends. Since the reaction of a bottom type is a reaction which reproduces the proton acid after desorption of an adamanthyl radical, it serves as high sensitivity.

[0047]

[Formula 15]



[0048] In the combination represented by copolymer which was described above, since an elimination reaction which reproduces proton acid occurs, high sensitivity can be attained easily. Moreover, the positive pattern

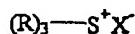
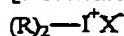
which the carboxylic acid generated after desorption of a functional group, and the lactone part of another side also became meltable [the exposure section of the resist film] in a basic water solution for alkali fusibility, therefore the exposure section dissolved by development is obtained. In this case, since a polar change produced in base material resin is used, a pattern without swelling is obtained.

[0049] In the chemistry magnification mold resist of this invention, the matter which produces proton acid by the exposure of radiations, such as PAG generally used in the chemistry of a resist, i.e., ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum ultraviolet radiation, and an X-ray, can be used for PAG used combining an acid sensitivity polymer which was described above. The following is included although limitation is not carried out to what enumerates below PAG which can be used in this invention.

(1) onium salts: -- a top type -- setting -- R -- a permutation, an unsubstituted aromatic series ring, or an alicyclic radical -- expressing -- X -- BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆, CF₃SO₃, and ClO₄ etc. -- it expresses.

[0050]

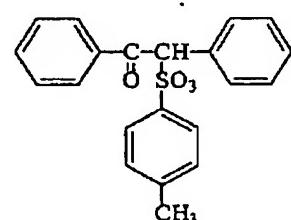
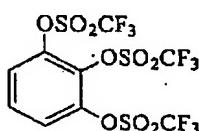
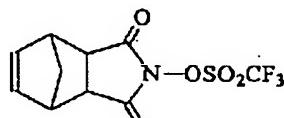
[Formula 16]



[0051] (2) Sulfonates : [0052]

[Formula 17]

(2) スルホン酸エステル類 :

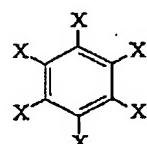
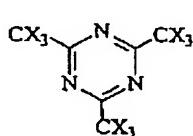


etc.

[0053] (3) Halogenides : [0054]

[Formula 18]

(3) ハロゲン化物類 :



(X=Cl, Br)

etc.

[0055] These PAG (photo-oxide generating agent) can be used in various amount into the resist constituent of this invention. Although 0.1 – 50wt% (percentage to polymer weight) is recommended, as for the amount of PAG used, it is recommended 1 – 15wt% of more preferably. However, it is desirable to take into consideration the structure of PAG and the amount of PAG used in a polymer list so that the absorbance in exposure wavelength may become 1.75 or less in the resist constituent of this invention (when the resist coat of 1 micrometer of thickness is formed on a quartz substrate).

[0056] The resist constituent of this invention can be dissolved in a suitable organic solvent, and the acid sensitivity polymer and PAG which were usually described above can be advantageously used for it in the form of a resist solution. Although, as for an organic solvent useful to adjustment of a resist solution, ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-ethoxy propionate, propylene glycol methyl ether acetate, etc. are recommended, limitation is not carried out to these. Moreover, although these solvents may be used independently, mixed use of two or more kinds of solvents may be carried out if needed. Although especially the amount of these solvents used is not limited, it is desirable to use it in sufficient amount to obtain the suitable viscosity for spreading of spin spreading etc. and desired resist thickness.

[0057] Moreover, in addition to a solvent (the main solvent) which was described above, an auxiliary solvent may be used for the resist solution of this invention if needed. Although an auxiliary solvent is unnecessary in the soluble list of a solute, when neither the case where a solute with low solubility is used depending on the spreading homogeneity of a solution, nor spreading homogeneity is in a desired condition, it is 10 – 20wt% preferably [usually adding in 1 – 30wt% to a main solvent], and more preferably. Although the example of a useful auxiliary solvent is not limited to below, it contains butyl acetate, gamma-butyrolactone, propylene glycol

methyl ether, etc.

[0058] A resist constituent which was described above again is used for this invention, and it also offers the approach of forming a resist pattern and an especially positive pattern on a processed substrate. Formation of the positive resist pattern of this invention can usually be carried out as follows. First, on a processed substrate, the resist constituent of this invention is applied and the resist film is formed. The substrate usually used in a semiconductor device and other equipments is sufficient as a processed substrate, and it can mention a silicon substrate, a glass substrate, a nonmagnetic ceramic substrate, etc. as some of the examples. Moreover, in the upper part, the additional layer, for example, a silicon oxidation membrane layer, the metal layer for wiring, the layer insulation membrane layer, the magnetic film, etc. may exist if needed, and various kinds of wiring, a circuit, etc. are made by these substrates in it. in order that these substrates may furthermore raise the adhesion of the resist film to it -- a law -- hydrophobing processing may be carried out according to the method. As a suitable hydrophobing processing agent, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexamethyldisilazane (HMDS) etc. can be mentioned, for example.

[0059] Spreading of a resist constituent can be applied on a non-processing substrate by making it into a resist solution, as described above. Although spreading of a resist solution has the technique of daily use, such as spin spreading, roll coating, and DIP spreading, especially its spin spreading is useful. Although, as for resist thickness, the range of about 0.1–200 micrometers is recommended, in exposure by excimer laser, such as KrF and ArF, the range of 0.1–1.5 micrometers is recommended. In addition, the thickness of the resist formed can be widely changed according to factors, such as the purpose for spending.

[0060] Before the resist film applied on the substrate exposes it alternatively with the radiation for image formation, it is desirable to prebake over for about 30 – 120 seconds at the temperature of about 60–180 degrees C. This prebaking can be carried out using the heating means of daily use in a resist process. As a suitable heating means, a hot plate, infrared-heating oven microwave heating oven, etc. can be mentioned.

[0061] Subsequently, it exposes alternatively with the radiation for image formation with the aligner of daily use of the resist film after prebaking. Suitable aligners are a commercial ultraviolet-rays (far-ultraviolet-rays, deep ultraviolet) aligner, an X-ray aligner, an electron beam machine, and others. Although exposure conditions can choose suitable conditions each time, it is advantageous to use excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm and ArF laser with a wavelength of 193nm) as the exposure light source, as this invention especially described also in advance. if it adds -- this application specification -- "a radiation" -- when a word is used, the radiation from any of these light sources shall be meant

[0062] By PEB(ing) the resist film after exposure, the elimination reaction of the protective group which made the acid the catalyst is produced. If BEKU after this exposure is range where an elimination reaction fully occurs, it can be performed like previous prebaking. For example, although BEKU is typically performed for about 30 – 120 seconds at the temperature of about 60–180 degrees C, adjusting with desired pattern size, a configuration, etc. is desirable.

[0063] The resist film is developed in the basic water solution as a developer after PEB. The developer of daily use, such as a spin developer, a DIP developer, and a spray developer, can be used for this development. Although the water solution of I represented by the potassium hydroxide etc. and the metal hydroxide belonging to II group and the water solution of the organic base which does not contain metal ions, such as tetraalkylammonium hydroxide, are mentioned, the basic water solution used as a developer here is a water solution of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) more preferably, and may add an additive like a surfactant for improvement in a development effect. As a result of development, the light exposure region of the resist film carries out dissolution removal, and only a non-light exposure region remains on a substrate as a positive resist pattern.

[0064]

[Example] The following example is explained to composition of the acid sensitivity polymer of this invention and adjustment of a resist constituent, and a list about formation of a resist pattern at a detail. In addition, the following example is one mere example and does not limit the range of this invention at all.

[Example 1]

A dropping funnel, calcium chloride tubing, and nitrogen installation tubing are attached to 200ml 3 opening flask dried in 10 synthetic minutes of a gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate, and the nitrogen purge of the inside of a system is carried out. Stirrer bar [by which Teflon coating was carried out], desiccation 50ml methylene chloride, 5.0g [of 2-hydroxy-gamma-butyrolactone] (48.9mmol), and desiccation triethylamine 5.45g (53.9mmol) is introduced, and it stirs at 0 degree C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Methacrylic-acid chloride 5.11g (48.9mmol) currently beforehand put into the dropping funnel is dropped over 1 hour, and it stirs at a room temperature after that for 2 hours. a reaction solution -- a 300ml separating funnel -- moving -- a reaction solution -- 100ml water -- subsequently saturation brine washed. A methylene chloride extracts a water layer 3 times, and it is added to a previous organic layer. The organic collected layers were dried on anhydrous sodium sulfate, the organic layer after desiccation was filtered through the filter paper, and the

solvent of filtrate was distilled off under reduced pressure. When the obtained brown oil was refined by the silica gel column chromatography, the transparent and colorless oily specified substance was obtained.

[0065] Yield 7.25g (78.1%)

1H NMR(CDCL₃, d, J in Hertz): 1.98 (3H, s), In s in 2.35 (1H, m), 2.76 (1H, m), 4.35 (1H, m), 4.51 (1H, m), 5.43 (1H, t, J= 6.5), 5.70 (1H, s), 6.22 (1H, s), however a parenthesis, a singlet and 1d of doublets are shown and m shows a multiplet.

[Example 2]

Gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate 3g (17.6mmol), 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate 3.51g (14.4mmol), a magnetic stirrer bar, azobisisobutironitoriru788mg (4.8mmol and 15-mol%), and dioxane 10.7ml are put into the eggplant flask of 100ml of composition of a gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate and a 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate copolymer, and it stirs at 70 degrees C under desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 hours. The obtained viscous high solution is dropped at a 800ml methanol, and is settled. Resin is carried out a ** exception with a glass filter, and it is made to dry in 45-degree C vacuum oven for 6 hours. The obtained resin is dissolved in THF, with a methanol, a line dries precipitation purification in 45-degree C vacuum oven twice [further] similarly for 18 hours, and white resin powder is obtained. Yield of 5.35g (82.2%).

[0066] 1 H-NMR -- a presentation ratio -- lactone: -- it was adamanthyl =51:49.

Mw: -- 14, 900, and Mw/Mn=1.83 (standard polystyrene conversion)

The analysis result of IR is as follows.

IR(KRS-5, cm⁻¹): 2913, 1791, 1737, 1261, 1147, 1103 [an example 3]

The copolymer compounded in the formation aforementioned example 2 of a resist pattern was dissolved in PGMEA (propylene glycol methyl ether acetate), and it considered as the 15wt% solution. In addition, 8wt(s)% gamma-butyrolactone was also included in this solution as an auxiliary solvent. 2wt(s)% triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate was added to the obtained solution, and it was made to fully dissolve in it. After filtering the obtained resist solution with a 0.2-micrometer Teflon membrane filter, on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat, the spin coat was carried out, prebaking was performed for 60 seconds at 120 degrees C, and the resist coat of 0.7-micrometer thickness was formed. After exposing this by the KrF excimer laser stepper (NA=0.45), and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of tetramethylammonium hydro oxide (TMAH) developer. [110 degrees C] [for 60 seconds] Light exposure 30.0 mJ/cm² 0.25micromL/S resolved.

[Example 4]

The resist coat of 0.4-micrometer thickness was formed on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat similarly using the resist solution of the formation aforementioned example 3 of a resist pattern. After exposing this with an ArF excimer laser exposure machine (NA=0.55), and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of tetramethylammonium hydro oxide (TMAH) developer. [100 degrees C] [for 60 seconds] Light exposure 26 mJ/cm² 0.20micromL/S resolved.

[Example 5]

The copolymer compounded in the formation aforementioned example 2 of a resist pattern was used as the 15wt (s)% PGMEA solution, and diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate was made into 2wt(s)%, in addition a resist to resin. The spin coat of this was carried out on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat, prebaking was performed for 60 seconds at 120 degrees C, and the resist coat of 0.4-micrometer thickness was formed. After exposing this with an ArF excimer laser aligner, and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of tetramethylammonium hydro oxide (TMAH) developer. [100 degrees C] [for 60 seconds] Light exposure 20 mJ/cm² 0.20micromL/S resolved.

[Example 6]

Gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate 5.0g (29.4mmol), isobornyl methacrylate 6.54g (29.4 mols), the stirrer bar by which Teflon coating was carried out, 19.6ml dioxane, and 1.44g (8.8mmol) azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru) are put into the eggplant flask of 100ml of composition of a gamma-butyrolactone-2-IRUMETA chestnut rate and an isobornyl methacrylate copolymer, and it stirs at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 hours. A reaction solution is thinned with THF, it is dropped at the methanol of 11 containing a small amount of hydroquinone, it is settled, and it carries out a ** exception with a glass filter, and is made to dry at 0.1mmHg and 45 degrees C for 16 hours. The powder of the obtained white is again dissolved in THF, the above-mentioned precipitation - desiccation are repeated twice, and white resin powder is obtained. 1H From NMR, the copolymerization ratio was proved that it is lactone:isobornyl =49:51. 96%, the permeability in 248nm of this copolymer is 65% (on 1 micrometer of thickness, and a quartz substrate), and is excellent in transparency with 193nm.

[0067] Yield 8.61g (80%)

**** mean molecular weight 15400 (standard polystyrene conversion) Degree of dispersion 1.82IR(KRS-5, cm⁻¹):2961, 1792, 1736, 1250, 1163, 1102 [an example 7]

The copolymer compounded in the formation aforementioned example 6 of a resist pattern was used as the 15wt

(s)% PGMEA solution, and triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate was made into 2wt(s)%, in addition a resist to resin (6wt(s)% gamma-butyrolactone is included as an auxiliary solvent). The spin coat of this was carried out on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat, prebaking was performed for 60 seconds at 120 degrees C, and the resist coat of 0.4-micrometer thickness was formed. After exposing this with an ArF excimer laser aligner, and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of tetramethylammonium hydro oxide (TMAH) developer. [100 degrees C] [for 60 seconds] Light exposure 32 mJ/cm² 0.20micromL/S resolved.

[0068] Drawing 1 shows the manufacture approach of the semiconductor device using the resist constituent of this invention. With reference to drawing 1 (A), gate oxide 2 is formed in the front face of the Si substrate 1, the Poly-Si (polish recon) film 3 is formed by CVD, and the impurity of n molds, such as Lynn, is poured in and formed into low resistance. The WSi film 4 is formed by the spatter or CVD after that. Subsequently, it prebakes, after applying this resist, as shown in drawing 1 (B), and a KrF excimer exposure machine performs the exposure back PEB, and the 0.25-micrometer pattern 5 is formed by alkali development. The gate electrode which uses this resist pattern 5 as a mask, etches the WSi film 4 and the Poly-Si film 3 by anisotropic etching, and consists of Poly-Si film 3 and WSi film 4 is formed.

[0069] Next, Lynn is poured in by the ion implantation and it is N of LDD structure. – A diffusion layer 6 is formed. An oxide film 7 is formed in the whole surface by CVD like drawing 1 (C) after exfoliating a resist. Next, as shown in drawing 1 (D), anisotropic etching of the oxide film 7 is carried out, and the gate electrode side-attachment-wall section sidewall 8 which consists of WSi film 4 and Poly-Si film 3 is formed. Next, the N+ diffusion layer 9 is formed by the ion implantation by using the WSi film 4 and a sidewall 8 as a mask. In order to activate this, it heat-treats in nitrogen-gas-atmosphere mind, and heats in an oxygen ambient atmosphere after that, and a gate electrode is covered by the thermal oxidation film 10 (drawing 1 (E)).

[0070] Then, as shown in drawing 1 (F), an interlayer insulation film 11 is formed by CVD, it prebakes, after applying this resist, and an ArF excimer exposure machine performs the exposure back PEB, and a 0.20-micrometer detailed hole pattern is formed by alkali development. This resist pattern is used as a mask, a contact hole is punctured to an interlayer insulation film 11 by anisotropic etching, the A1 wiring 12 is formed, and the detailed MOS transistor of an N channel is completed.

[0071] In this invention, since it has a multipole moment with the big lactone part which constitutes some resist constituents, also when the light absorption in short wavelength is small and the alicycle group system ester group with large dry etching resistance is contained in the resist film, a resist pattern 5 is firmly stuck to the etched layer 4 under it. In the resist constituent of this invention, it becomes possible by forming a lactone part from cheap 2-hydroxy-gamma-butyrolactone to compound with yield higher than the case where conventional mevalonic lactone is used cheap moreover.

[0072]

[Effect of the Invention] If the resist constituent by this invention is used, the detailed positive resist pattern which does not have swelling by usable sensibility and does not have peeling can be formed. Moreover, the acid sensitivity polymer of this resist constituent is made into the form of a copolymer, and since the 2nd ester group which has protected the carboxyl group can **** by the acid catalyzed reaction when a protective group content carboxyl group unstable in the 2nd acid is included in that side chain also at the 2nd monomeric unit in addition to including the protective group content carboxyl group of the structure of said formula (I) in the side chain of that 1st monomeric unit, high sensibility and definition can be acquired easily. Moreover, in 2-hydroxy-gamma-butyrolactone, that composition of a monomer is easy, and since it can carry out by high yield, extensive supply is especially easy. In each previous example, all should be noticed about 80% or more of yield being obtained in the case of composition of a monomer and a copolymer. Moreover, the 2-hydroxy-gamma-butyrolactone used as a raw material can come to hand cheaply compared with mevalonic lactone. Furthermore, since it has high transparency by deep ultra-violet range highly [RIE resistance] when the 2nd protective group has the structure of a polycyclic nature alicyclic compound, and it has especially the adamanthyl frame, the new high sensitivity resist which can respond also to the exposure light source of ultrashort wavelength like ArF excimer laser can be offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12326

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl.⁶ 認別記号

C 0 8 F 20/26

12/04

22/40

246/00

G 0 3 F 7/004

5 0 1

F I

C 0 8 F 20/26

12/04

22/40

246/00

G 0 3 F 7/004

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数23 OL (全13頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平9-165935

(22)出願日

平成9年(1997)6月23日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 伊東 忠彦

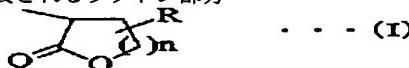
(54)【発明の名称】 酸感応性重合体、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、および半導体装置の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 KrFあるいはArFエキシマレーザの波長
に対して実用可能な感度で、膨潤のない微細なレジスト
パターンを、密着性良く、しかも安価に形成できるレジ
スト組成物を提供する。

【解決手段】 化学增幅型のレジスト組成物において、
光酸発生剤とともに含まれる酸反応性重合体が、次式

(I)により表されるラクトン部分



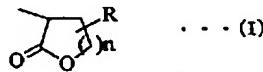
(nは1~4の整数であり、Rは水素あるいは任意のア
ルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基で
あり、エステル結合している2位を除く任意の位置に結
合できる)をカルボキシル基の保護基として含み構成す
る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩基性水溶液に不溶な被膜形成性の重合体であって、次式(1)

【化1】



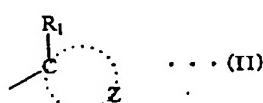
(nは1～4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している2位を除く任意の位置に結合できる)により表されるラクトン構造を、樹脂側鎖のカルボキシル基の保護基として含有し、さらに、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む酸感応性重合体。

【請求項2】 前記ラクトン部分が、2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンであることを特徴とする、請求項1記載の酸感応性重合体。

【請求項3】 前記酸感応性重合体における構成モノマー単位が、(メタ)アクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー構成単位、N-置換マレイミド系モノマー単位からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする請求項1又は2記載の酸感応性重合体。

【請求項4】 前記酸感応性重合体における追加の酸性官能基が、酸によって離脱可能な、次式(II)

【化2】



(上式において、R₁は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれかであっても良く、ZはR₁が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)により示される保護基を含有するカルボキシル基を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の酸感応性重合体。

【請求項5】 前記追加の酸性官能基に、光酸発生剤から生じる酸の作用により離脱しうる構造を持った多環性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位を含有することを特徴とする、請求項1～5に記載の酸感応性重合体。

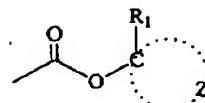
【請求項6】 前記モノマー単位の酸によって離脱しうる構造を持った多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基またはノルボルニル基を含むことを特徴とする請求項5記載の酸感応性重合体。

【請求項7】 前記追加の保護基含有カルボキシル基が、次式(III)

【化3】

2

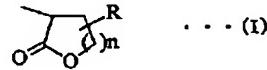
... (III)



(上式において、R₁およびZはそれぞれ前記定義に同じである。)で表されることを特徴とする、請求項6記載の酸感応性重合体。

【請求項8】 次式(1)

【化4】



10

(nは1～4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している2位を除く任意の位置に結合できる)により表されるラクトン構造を、樹脂側鎖のカルボキシル基の保護基として含有し、さらに、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む、塩基性水溶液に不溶が被膜形成性の酸感応性重合体と、

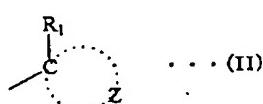
結像用放射線を吸収して分解すると前記の酸に不安定な保護基を脱離させうる酸を発生可能な光酸発生剤とを含み、前記酸に不安定な保護基が、脱離後は塩基性水溶液に可溶となりうることを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物。

【請求項9】 前記ラクトン部分が、2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンであることを特徴とする、請求項8記載のレジスト組成物。

【請求項10】 前記酸感応性重合体における構成モノマー単位が、(メタ)アクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、およびスチレン系単位からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする請求項8または9記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記酸感応性重合体における追加の酸性官能基が、酸によって離脱可能な、次式(II)

【化5】



40

(上式において、R₁は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれかであっても良く、ZはR₁が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)により示される保護基を含有するカルボキシル基を有することを特徴とする、請求項8～10のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項12】 前記追加の酸性官能基に、光酸発生剤から生じる酸の作用により離脱しうる構造をもった多環

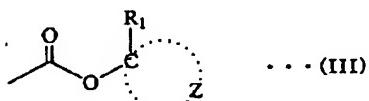
50

性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位を含有することを特徴とする、請求項8～11に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 前記モノマー単位の酸によって脱離し得る構造を持った多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基またはノルボルニル基を含むことを特徴とする請求項12記載のレジスト組成物。

【請求項14】 前記追加の保護基含有カルボキシル基が、次式(I I I)

【化6】



(上式において、R₁およびZはそれぞれ前記定義に同じである)で表されることを特徴とする、請求項13記載のレジスト組成物。

【請求項15】 石英基板上に被膜を形成した場合、深紫外領域波長における吸光度が1.75以下であることを特徴とする、請求項8～14のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項16】 乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる溶媒群から選択した溶媒を、単独あるいは複数組み合わせた溶剤を含むことを特徴とする請求項8～15のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項17】 酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、あるいはプロピレングリコールメチルエーテルからなる溶媒群から選択した溶媒を、添加溶媒として含むことを特徴とする請求項16記載のレジスト組成物。

【請求項18】 請求項8～17のいずれか一項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を、前記レジスト組成物中の光酸発生剤の分解を誘起しうる放射線により露光する工程と、前記露光工程の後、前記レジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項19】 請求項8～17のいずれか一項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を、前記レジスト組成物中の光酸発生剤の分解を誘起しうる放射線により露光する工程と、

前記露光工程の後、前記レジスト膜を塩基性水溶液で現像し、レジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクに、前記基板をエッティングする工程とよりなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項20】 前記レジスト膜を形成する工程は、前記レジスト組成物の溶液を、前記基板上に0.1～2μmの厚さに形成するように実行されることを特徴とする請求項19記載の半導体装置の製造方法。

【請求項21】 前記露光工程は、K r Fエキシマレーザを使って実行されることを特徴とする請求項19または20記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】 前記露光工程は、A r Fエキシマレーザを使って実行されることを特徴とする請求項19または20記載の半導体装置の製造方法。

【請求項23】 前記現像工程は、前記塩基性水溶液として、アルカリ性水溶液を使って実行されることを特徴とする請求項19～22のいずれか一項記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塩基性水溶液によって現像可能なレジスト組成物、及びパターン形成方法に関する。近年、半導体集積回路は高集積化が進みLSIやVLSIが実用化されており、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、この要求の解決策として露光光源の紫外線の波長を遠紫外領域の短波長へと移行させている。さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露光方法の研究も盛んに行われている。これにともないレジスト材料もこの様な短波長での光の吸収がより少なく、感度良好かつ高いドライエッティング耐性を合わせ持つ材料の開発が急務となっている。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体製造における新しい露光光源としてフッ化クリプトンエキシマレーザ(波長248nm, 以下K r Fと略す)を用いたフォトリソグラフィが盛んに研究されてきており、実用化も始まってきている。この様な短波長光源に対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジストとして、化学增幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成が米IBM社のH. Itoらによって提示されている(J.M.J. Frechet et al., Proc. Micro circuit Eng., 260(1982), H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson, ed., ACS, 11(1984), USP 4,491,628(1985))。その基本概念は、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて、見かけの量子収率を向上させて、高感度化を図るものである。

【0003】これまで非常に広く研究、利用されている、t-ブロキシカルボニル(t-BOC)化ポリビニルフェノール(PVP)に、光によって酸を発生するPAG(Photo Acid Generator)を加えた化学增幅型ポジレジストを例にとってみると、レジストの露光部では、

露光後の加熱（P E B）によって、保護基である t-B O C 基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素となる。脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって連鎖的に脱保護反応が進行し、露光部の極性が大きく変化する。これに対して、適切な現像液を選択することにより、レジスタパターンを形成する。

【0004】近年、ギガビットクラスのD R A M等の一層集積度の高いデバイスの作成に対して、より波長の短いA r F（フッ化アルゴン）エキシマレーザ（波長193 nm）を用いたリソグラフィの研究も盛んになってきている。この波長では、従来のフェノール系樹脂を使った場合には、光の吸収が強く、基材樹脂から変更することが必須である。そこで、このような短波長で適用可能なレジストの開発が急務となってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような波長で適用可能な化学增幅型レジストが近年盛んに研究されているが、その多くは多感性脂環族（例えばアダマンタン、イソボルナン、トリシクロデカン等）と呼ばれるエステル基を有するメタクリル酸系樹脂を用いている（例えばK. Nozaki et al, chem. Mater., 6, 1492 (1994), K. Nakano et al, Proc. SPIE, 2195, 194 (1994), R.D. Allen et al, Proc. SPIE, 2438, 474 (1994)等）。これらは、脂環族系エステル基を樹脂中に含むことによりレジストに不可欠なドライエッティング耐性を実現している。一方、脂環族基を用いることで現像時にレジストの剥がれが生じたり、露光部の溶解性が足りない問題が生じるため、カルボン酸ユニットを樹脂中に導入する、あるいは現像液を薄めたりIPAなどのアルコールを添加するといった手段が講じられてきた。

【0006】これらのような問題点を解決し、半導体量産で使用されている標準アルカリ現像液を使用することができ、実用可能な感度を有し、膨潤のない微細パターンを形成することが出来るレジスト組成物として、メバロニックラクトンと2-メチル-2-アダマンタノールをカルボン酸ユニットの保護基とする基材樹脂を用いた化学增幅型レジストが報告されている（K. Nozaki et al, Jpn. J. Appl. Phys., 35, L528 (1996)）。これは、両方の保護基が脱離することで標準現像液で現像可能とし、またメバロニックラクトンの強い極性でレジストの基板密着性も向上させている。ただし、モノマーであるメバロニックラクトンメタクリレートの合成を低温で行わねばならず、原料のメバロニックラクトンが高価であることが問題であった。

【0007】本発明は、上記した問題を解決し、標準アルカリ現像液を使用することができ、実用可能な感度を有していて、安価に膨潤及び剥がれのない微細パターンを形成することが出来る新規な酸感応性重合体、およびレジスト組成物を提供することにある。本発明の目的は、また、K r FあるいはA r Fエキシマレーザ等に代

表される深紫外領域の露光光源にも対応可能で、ドライエッティング耐性にも優れた新規なレジスト組成物を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、露光部と未露光部の極性の差を大きくして、高感度、高コントラスト及び高解像度とを兼ね備える微細なパターンが形成可能な新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0008】さらに本発明のもう一つの目的は、このようなレジスト組成物を使用してレジストパターンを生成する方法、およびかかるレジスタパターンを使った半導体装置の製造方法を提供することにある。

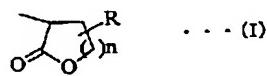
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した課題を解決すべく銳意研究の結果、化学增幅レジスト組成物において、基材樹脂として使用する重合体として、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体を使用し、かつその重合体のカルボキシル基の保護基として、特定のラクton部分を有しかつ、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基とを含む化合物を使用することが重要であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明はその一つの面において、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、但し、前記した追加の酸性官能基の酸に不安定な保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となりうる酸感応性重合体と、露光用放射線を吸収して分解すると前記酸に不安定な保護基を脱離しうる酸を発生可能な光酸発生剤とを含んでなり、その際、前記酸感応性重合体が次式（I）により表されるラクton構造を前記カルボキシル基の保護基として含有することを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物である。

【0011】

【化7】



【0012】（nは1～4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している3位を除く任意の位置に結合できる）

本発明によるレジスト組成物において、その基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、上記したラクton構造を含むモノマー単位と樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む共重合体から、それらのモノマー単位と任意のその他のモノマー単位との三元共重合体等までの、種々の重合体を包含する。

【0013】ここで使用する重合体は、好ましくはそれを構成するモノマー単位の少なくとも一つが、保護基含有カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系モノマー単位、すなわちアクリレート系及びメタアクリレー

ト系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位、または短環性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位であるものである。また、多環性脂環式炭化水素部分にアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表される構造を含むモノマー単位であればなお好ましい。

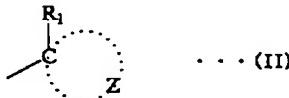
【0014】さらにまた、本発明のレジスト組成物はそれを石英基板上に被膜を形成した場合、好ましくは深紫外領域の露光光源の波長(180~300nm)における吸光度が1.75以下であることが好ましい。これ以上の吸光度では、レジスト膜厚を0.4μmとした場合にその透過率が20%以下となり、パターンの形成が著しく困難になる。

【0015】前記した酸感応性共重合体の場合、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手モノマー単位が、追加の保護基含有カルボキシル基を有していることも好ましい。すなわち、酸感応性共重合体は、前記したラクトン部分を保護基として含有する第一の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位に加えて、酸に不安定な第二の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位を有していても良く、かつそのような組み合わせも好ましい。

【0016】ここで、第二の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位は、好ましくはそのモノマー単位の側鎖に追加の前記光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能な保護基を含有するカルボキシル基を有し、かつその際次式(II)により表せられる構造を前記カルボキシル基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。

【0017】

【化8】

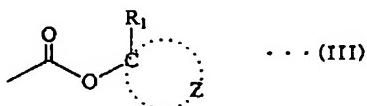


【0018】(上式において、R₁は1~4個の炭素原子を有する直鎖、もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、ZはR₁が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

第二の保護基含有カルボキシル基は、いろいろな形態で存在しうるが、好ましくは次式(III)により表される。

【0019】

【化9】



【0020】(上式において、R₁およびZはそれぞれ

前記定義に同じである)

本発明のレジスト組成物は、好ましくは乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、またはそれらの混合物からなる群から選ばれた溶媒に溶解した溶液の形で提供される。またこのレジスト溶液は、必要に応じて酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル、およびその混合物からなる群から選ばれた溶媒を補助溶媒としてさらに含んでいても良い。

【0021】また本発明は、本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布する工程と、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうる結像用放射線で露光する工程と、前記露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法および、このようにして形成されたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う半導体装置の製造方法を提供する。

【0022】本発明によるレジストパターンの形成方法あるいは半導体装置の製造方法において、被処理基板上に形成されたレジスト膜は、前記露光工程の前と後に、加熱処理するのが好ましい。すなわち本発明では、レジスト膜をその露光前にプリベーク処理するとともに、露光の後であって現像を行う前に、先にPEB(ポストエクスposure・ベイキング)として説明したところのポストベーク処理を行う。これらの加熱処理は、定法に従って有利に実施することが出来る。

【0023】本発明の酸感応性共重合体の場合、その共重合体中に占める前式(1)のラクトン部分をエステル基に有するモノマー単位の含有率は0.1~8mol%が好ましく、より好ましくは10~50mol%が推奨される。これらのモノマー単位の含有率が10mol%を下回ると、レジストの基板密着性が損なわれ満足のいくパターニングが不可能になり、また逆に60mol%を上回ると、酸脱離可能な追加の保護基部分を含むモノマー単位が少なくなるため微細パターンの形成に不利になり、さらに80mol%を上回ると、塩基性水溶液に樹脂自身が溶解可能に変化してしまう。

【0024】光酸発生剤(PAG)の含有量は、0.1~50wt% (ポリマ重量に対する百分率)が推奨されるが、より好ましくは1~15wt%が推奨される。また本発明に用いられる重合体の重量平均分子量は2000~100万の範囲が推奨されるが、より好ましくは5000~5万の範囲が推奨される。レジスト溶液に加える添加溶剤は、溶質の溶解性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合、通常主溶媒に対して1~30wt%加えられるが、より好ましくは10~20%加えることが推奨される。

【0025】現像液として使用される塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表されるI, II族に属する金属水

酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液が挙げられるが、より好ましくは水酸化テラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液であり、現像効果の向上のため界面活性剤の様な添加物を加えても良い。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明によるレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法は、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい形態で実施することが出来る。本発明は、被処理基板上にポジティブなレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能な化学增幅型レジスト組成物に関するものである。このレジスト組成物は前記したように、(a)モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基とは異なる酸性官能基に酸に不安定な任意の保護基を有し、これが側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となりうる酸感応性重合体と、(b)結像用放射線を吸収して分解すると、酸に不安定な保護基を脱離させうる酸を発生可能なPAG(光酸発生剤)とを含んでなり、その際前記酸感応性重合体が、前式(I)または(II)により表されるラクトン部分を前記カルボキシル基の保護基として含有している。

【0027】本発明のレジスト組成物では、基材樹脂の酸感応性重合体において、保護基含有カルボキシル基とは異なる酸性官能基に酸触媒の存在下、加熱により容易に脱離する任意の保護基を導入する。かかる保護基は、その脱離によってプロトン酸を再生する化学增幅作用を生じ、このため本発明のレジスト組成物体は高感度を達成できる。また、保護基の脱離後は酸性官能基が生成するため、レジスト膜の露光部はアルカリ可溶となり、従って塩基性水溶液で現像後ポジティブパターンが形成できる。さらに、式(I)で表されるラクトンは極性が高く、弱いアルカリ可溶ユニットであるため、前記の酸に不安定な保護基の脱離と相まって、露光部ではより高いアルカリ可溶性が実現できる。なお、本発明では重合体において生じる極性変化を用いてパターン形成を行っているため、膨潤のないパターンが得られる。

【0028】本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられる酸感応性重合体の構造は、上記したような条件、特に化学增幅のメカニズムのための条件を満たす限りにおいて、特に限定できるものではないが、ノボラックレジスト並のドライエッティング耐性を得ることと、それが酸脱離性を併せ持つことを考慮に入れた場合、多環性脂環式炭化水素系化合物をエステル基に有するアクリレート系モノマー単位やメタアクリレート系モノマー単位との重合体、またはビニルフェノール系重合体、N-置換マレイミド系重合体、スチレン系重合体などを使用することが推奨される。特に、アクリレート系

及びメタクリレート系重合体は、露光光源として深紫外線、特に250nm以下の波長を持つ光源を使用する場合に、その波長の光の吸収が小さい点において重要である。換言すると、深紫外線を露光光源とする場合には、一般的に深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

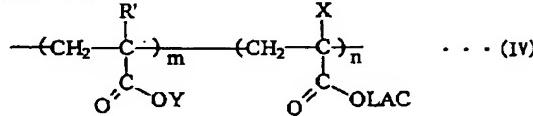
【0029】ArFエキシマレーザのような極短波長領域の露光波長を光源として用いる場合には、ドライエッティング耐性とともに、当該波長(193nm)における透明性がレジストパターンの形成にとってさらに重要なため、上記したようにドライエッティング耐性の高いアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表されるような多環性脂環式炭化水素構造を含有し、かつ脱離可能なエステル基を有する重合体、とりわけアクリレート系及びメタクリレート系重合体の使用が推奨される。

【0030】上記したようなアクリレートあるいはメタクリレート系重合体及びその他の酸感応性重合体の分子量(重量平均分子量、Mw)は、広い範囲で変更可能であるが、好ましくは2,000~1,000,000の範囲であり、より好ましくは3,000~50,000である。本発明において、使用することのできる酸感応性重合体は、(メタ)アクリレート系重合体を主体とするものを参照し説明すると、次式(IV)に示すとおりである。なお(メタ)アクリレート系3成分共重合体もこれに準じて構成することができる。なお、これらの重合体は先にも説明したように酸感応性を有する限り、その他の適当なモノマー単位と組み合わせて任意の共重合体(二成分以上のものも含む)を構成していても良い。

【0031】本発明において、使用することのできる酸感応性重合体は、前記(メタ)アクリレート系重合体を主体とするものを参照して説明すると、次式(IV)に示すとおりである。

【0032】

【化10】



【0033】なお(メタ)アクリレート系3成分共重合体もこれに準じて構成することができる。上式において、R'は水素を表すもしくは任意の置換基、例えばハロゲン、アルキル基、メチロール基等を表し、Yは任意の酸脱離性保護基、例えばtBu基、テトラヒドロピラニル基、イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基に代表されるものを表す。m, nは各モノマー単位のモル比であり、m+n=1である。XあるいはLACは、それぞれ特に断りのない限り水素原子、ハロゲン原子(塩素、臭素等)、低級アルキル基(メチル基、エ

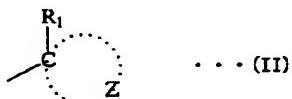
チル基等)、シアノ基、その他であり、前式(I)のラクトン部分を表す。

【0034】本発明で挙げた(メタ)アクリレート系重合体は、高分子化学において一般的に用いられている重合法を使用して調整することができる。例えば、所定のモノマー成分を、フリーラジカル開始剤として汎用されるAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)の存在下加熱することによって有利に調整することができる。また、(メタ)アクリレート系重合体以外の酸感応性重合体も、同様に定法に従って有利に調整することができる。

【0035】また、本発明のレジスト組成物においてその中に基材樹脂として含まれる酸感応性重合体が共重合体の形態をとる場合、第二の酸に不安定な保護基含有酸性官能基を含むモノマー単位は、より好ましくは次式(II)により表せられる構造を前記酸性官能基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。

【0036】

【化11】

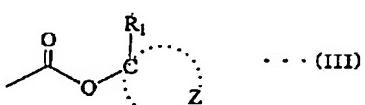


... (II)

【0037】(上式において、R1は1~4個の炭素原子を有する直鎖、もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、ZはR1が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)
また、第二の酸に不安定な保護基含有酸性官能基は、いろいろな形態で存在しうるというものの、好ましくは次式(III)により表される。

【0038】

【化12】

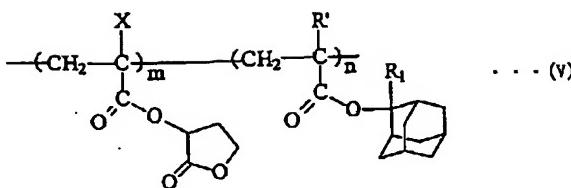


... (III)

【0039】(上式において、R1およびZはそれぞれ前記定義に同じである)
さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位は保護基含有カルボキシル基を有し、本発明の実施において有利に使用できる酸感応性共重合体は、好ましくは次式(V)によって表される共重合体である。さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位が保護基含有カルボキシル基を有し、本発明の実施において有利に使用できる酸感応性共重合体は、好ましくは次式(V)によって表される共重合体である。

【0040】

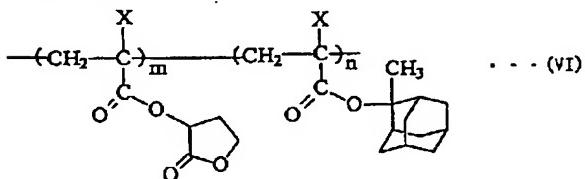
【化13】



【0041】(上式において、R1, R', X, mおよびnは前記定義に同じであり、主鎖の炭素原子に結合した置換基R'およびXは、同一もしくは異なっていても良く、好ましくは水素原子もしくはメチル基である)
本発明の実施において、さらに有利に使用することのできる酸感応性共重合体は、次式(VI)に示されるγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体である。

【0042】

【化14】



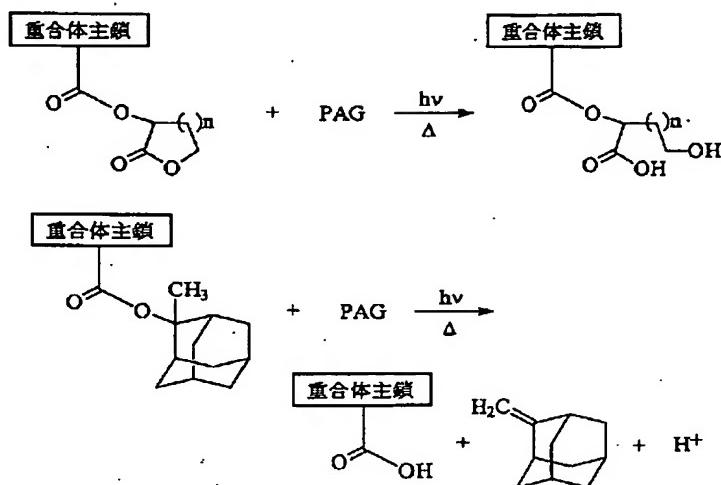
【0043】(Xはメチル基あるいは水素で同一もしくは異なっていても良い)
このような共重合体あるいは、他の多環性脂環式エステルを含むレジスト組成物は、高いドライエッティング耐性(RIE耐性)を得ることを示す。ここで、現在汎用されているノボラックレジスト並のRIE耐性を得ようとするならば、共重合体中の第2のモノマー単位である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートの含有量を50mol%程度にする必要がある。またこの共重合体は共役二重結合や芳香族環を含まない構造であるため、ArFエキシマレーザーのような極短波長(193nm)において透明である。

【0044】上記したような共重合体における第1のモノマー単位であるγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレートの含有率は20~70mol%が好ましく、より好ましくは30~60mol%が推奨される。これらのモノマー単位の含有率が20mol%を下回ると、パターンの剥がれが顕著になり、また逆に80mol%を上回ると、塩基性水溶液に樹脂自身が溶解可能に変化してしまう。かかるモノマー単位の含有率は、さらに好ましくは40~60mol%である。

【0045】また、上記したような第2のモノマー単位を含む共重合体における化学増幅のメカニズムは、一般的な化学増幅のメカニズムに同じであり、これに第1のモノマー単位におけるラクトンによるアルカリ可溶性の効果が付加される。すなわち、(メタ)アクリル酸の重合体は深紫外領域で高い透明性を有することが良く知られており、また例えば、前式(VI)によって表される共

重合体では、その構造において含まれる2種類のエステル部が、それぞれ190~250nmにおいてモル吸光係数の大きな発色団を含まないので、適量のPAG(光酸発生剤)を組み合わせれば、深紫外線を用いた露光にも有利に対応できる高感度なレジスト組成物が得られる。

【0046】前式の重合体をレジストの基材樹脂とした場合、レジスト露光部では次のような反応が別々あるいは



【0048】上記したような共重合体に代表される組み合わせでは、プロトン酸を再生するような脱離反応が起こるため、容易に高感度を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成し、他方のラクton部分もアルカリ可溶性のため、レジスト膜の露光部は塩基性水溶液に可溶となり、従って現像によって露光部が溶解したポジティブパターンが得られる。この場合、基材樹脂において生じる極性変化を利用しているため、膨潤のないパターンが得られる。

【0049】本発明の化学增幅型レジストにおいて、上記したような酸感応性重合体と組み合わせて用いられるPAGは、レジストの化学において一般的に用いられているPAG、すなわち紫外線、遠紫外線、真空紫外線、X線、等の放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質を用いることができる。本発明において使用できるPA

は同時に進行する。上式の反応は、レジスト膜中に含まれるわずかな水分を消費して反応が進行する。そのため、反応点近傍の水分を消費した時点でこの反応は終結する。下式の反応は、アダマンチル基の脱離後プロトン酸を再生する反応であるため、高感度となる。

[0047]

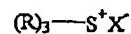
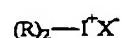
【化 1.5】

Gは、以下に列挙するものに限定はされないが、次のようなものを包含する。

(1) オニウム塩類：上式においてRは置換もしくは非置換の芳香族環または脂環式基を表し、XはBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、ClO₄⁻などを表す。

[0050]

【化 1 6】

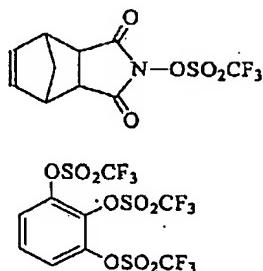


【0051】(2) スルホン酸エステル類：

【0052】

【化 17】

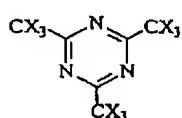
(2) スルホン酸エステル類:



【0053】(3) ハロゲン化物類:

【0054】

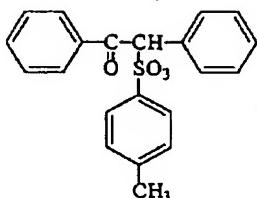
(3) ハロゲン化物類:



【0055】これらのPAG(光酸発生剤)は、本発明のレジスト組成物中においていろいろな量で使用することができる。PAGの使用量は、0.1~50wt% (ポリマ重量に対する百分率)が推奨されるが、より好ましくは1~15wt%が推奨される。しかしながら、本発明のレジスト組成物では露光波長における吸光度(膜厚1μmのレジスト被膜を石英基板上に形成したとき)が1.75以下になるように、重合体並びにPAGの構造およびPAGの使用量を考慮することが好ましい。

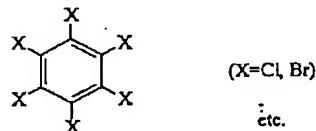
【0056】本発明のレジスト組成物は、通常上記した酸感応性重合体及びPAGを適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができる。レジスト溶液の調整に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、およびプロピレンギコールメチルエーテルアセテート等が推奨されるが、これらに限定はされない。また、これらの溶媒は単独で使用しても良いが、必要に応じて2種類以上の溶媒を混合使用しても良い。これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、スピントラス等の塗布に適当な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るために十分な量で使用するのが好ましい。

【0057】また、本発明のレジスト溶液には必要に応じて、上記したような溶媒(主溶媒)に加えて補助溶媒を使用しても良い。補助溶媒は、溶質の溶解性並びに溶液の塗布均一性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合や塗布均一性が所望の状態でない場合に、通常主溶媒に対して1~30wt%の範囲で添加するのが好ましく、より好ましくは10~20wt%である。有用な補助溶媒の例は以下に限定されるものではな



etc.

【化18】



(X=Cl, Br)

etc.

20 いが、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレンギコールメチルエーテル等を含む。

【0058】本発明は、また上記したようなレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブなパターンを形成する方法も提供する。本発明のポジティブレジストパターンの形成は、通常次のようにして実施することができる。まず、被処理基板上に本発明のレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板でよく、そのいくつかの例として、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などを挙げることができる。また、これらの基板に上方には、必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化膜層、配線用金属層、層間絶縁膜層、磁性膜などが存在していても良く、また各種の配線、回路等が作り込まれっていても良い。さらにこれらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、定法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)等を挙げができる。

40 【0059】レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として非処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピントラス、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピントラスが有用である。レジスト膜厚は約0.1~200μmの範囲が推奨されるが、KRFやArFなどのエキシマレーザでの露光の場合は、0.1~1.5μmの範囲が推奨される。なお、形成されるレジストの膜厚は、その用途などのファクタに応じて広く変更することができる。

【0060】基板上に塗布したレジスト膜は、それを結

像用放射線で選択的に露光する前に、約60～180℃の温度で約30～120秒間に渡ってプリベークすることが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスでの常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えばホットプレート、赤外線加熱オーブンマイクロ波加熱オーブンなどを挙げることができる。

【0061】次いで、プリベーク後のレジスト膜を常用の露光装置で結像用の放射線で選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線、深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、その他である。露光条件はその都度適当な条件を選択することができるが、特に本発明では先にも述べたようにエキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ及び波長193nmのArFレーザ）を露光光源として使用するのが有利である。付言すると、本願明細書では“放射線”なる語を用いた場合、これらのいかなる光源からの放射線をも意味するものとする。

【0062】露光後のレジスト膜をPEBすることによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは脱離反応が十分に起こる範囲であれば先のプリベークと同様にして行うことができる。例えばベークは典型的には約60～180℃の温度で約30～120秒間行うが、所望のパターンサイズ、形状などによって調節することが好ましい。

【0063】PEBの後、レジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像には、スピンドルロッパ、ディップドベロッパ、スプレー・デベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。ここで現像液として使用される塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表されるI、II族に属する金属水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液が挙げられるが、より好ましくは水酸化テラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液であり、現像効果の向上のため界面活性剤の様な添加物を加えても良い。現像の結果として、レジスト膜の露光量域が溶解除去せしめられ、未露光量域のみがポジティブレジストパターンとして基板上に残留する。

【0064】

【実施例】下記の実施例は、本発明の酸感応性重合体の合成及びレジスト組成物の調整、並びにレジストパターンの形成に関して詳細に説明したものである。なお、下記実施例はほんの一例であって、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【実施例1】

γ -ブチロラクトン-2-イルメタクリレートの合成
十分に乾燥させた200mlの3つ口フラスコに滴下ポート、塩化カルシウム管、窒素導入管を付け、系内を窒素置換する。テフロンコーティングされたスターラーバー、50mlの乾燥塩化メチレン、2-ヒドロキシ- γ

一ブチロラクトン5.0g（48.9mmol）、乾燥トリエチルアミン5.45g（53.9mmol）を導入し、窒素雰囲気下0℃で攪拌する。あらかじめ滴下ポートに入れてあったメタクリル酸クロリド5.11g（48.9mmol）を1時間かけて滴下し、その後2時間室温で攪拌する。反応溶液を300mlの分液ロートに移し、反応溶液を100mlの水、次いで飽和食塩水で洗浄した。水層は塩化メチレンで3回抽出し、先の有機層に加える。集めた有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、乾燥後の有機層を濾紙で濾過し、濾液の溶媒を減圧下留去した。得られた褐色のオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製したところ、無色透明の油状目的物が得られた。

【0065】収量 7.25g（78.1%）

^1H NMR(CDCl₃, d, J in Hertz): 1.98(3H,s), 2.35(1H,m), 2.76(1H,m), 4.35(1H,m), 4.51(1H,m), 5.43(1H,t,J=6.5), 5.70(1H,s), 6.22(1H,s)

ただし、カッコ内のsは一重項、dは二重項、mは多重項を示す。

【実施例2】

γ -ブチロラクトン-2-イルメタクリレートと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体の合成
100mlのナスフラスコに γ -ブチロラクトン-2-イルメタクリレート3g（17.6mmol），2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート3.51g（14.4mmol）、マグネチックスター-ラーバー、AIN788mg（4.8mmol, 15mol%）、ジオキサン10.7mlを入れ乾燥窒素雰囲気下70℃で8時間攪拌する。得られた粘性の高い溶液を、800mlのメタノールに滴下して沈殿させる。ガラスフィルターで樹脂を濾別し、45℃の真空オーブンで6時間乾燥させる。得られた樹脂をTHFに溶解させ、メタノールで沈殿精製を同様にさらに2度行って、45℃の真空オーブンで18時間乾燥させ、白色の樹脂粉末を得る。収量5.35g（82.2%）。

【0066】 ^1H -NMRにより組成比はラクトン：アダマンチル=51:49であった。

Mw: 14,900, Mw/Mn = 1.83（標準ポリスチレン換算）

IRの分析結果は次の通りである。

IR(KRS-5, cm⁻¹): 2913, 1791, 1737, 1261, 1147, 1103

【実施例3】

レジストパターンの形成

前記実施例2で合成した共重合体をPGMEA（プロピレングリコールメチルエーテルアセテート）に溶解して15wt%溶液とした。なお、この溶液には補助溶媒として8wt%の γ -ブチロラクトンも含ませた。得られた溶液に2wt%のトリフェニルスルfonylumトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。

得られたレジスト溶液を0.2 μmのテフロンメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上にスピンドルコートし、120°Cで60秒プリベークを行い、0.7 μm厚のレジスト被膜を形成した。これをA r Fエキシマレーザステッパー(NA=0.45)で露光した後、110°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリノスした。露光量30.0 mJ/cm²で0.25 μmL/Sが解像した。

[実施例4]

レジストパターンの形成

前記実施例3のレジスト溶液を用いて同様にHMD S処理を施したシリコン基板上に0.4 μm厚のレジスト被膜を形成した。これをA r Fエキシマレーザ露光機(NA=0.55)で露光した後、100°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリノスした。露光量26 mJ/cm²で0.20 μmL/Sが解像した。

[実施例5]

レジストパターンの形成

前記実施例2で合成した共重合体を15 wt %のPGMEA溶液とし、樹脂に対してジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを2 wt %加えてレジストとした。これをHMD S処理を施したシリコン基板上にスピンドルコートし、120°Cで60秒プリベークを行い、0.4 μm厚のレジスト被膜を形成した。これをA r Fエキシマレーザ露光装置で露光した後、100°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリノスした。露光量20 mJ/cm²で0.20 μmL/Sが解像した。

[実施例6]

γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレートとイソボルニルメタクリレート共重合体の合成

100 mlのナスフラスコにγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート5.0 g(29.4 mmol)とイソボルニルメタクリレート6.54 g(29.4 mol)、テフロンコーティングされたスターーラーバー、19.6 mlのジオキサン、1.44 g(8.8 mmol)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下70°Cで8時間攪拌する。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ11のメタノールに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1 mmHg、45°Cで16時間乾燥させる。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥操作を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得る。¹H NMRから、共重合比はラクトン：イソボルニル=49:51と判明した。この共重合体の248 nmにお

ける透過率は9.6%、193 nmでは6.5%（膜厚1 μm、石英基板上）であり、透明性に優れている。

【0067】収量 8.61 g (80%)

重橋平均分子量 15400 (標準ポリスチレン換算)、分散度 1.82

IR (KRS-5, cm⁻¹) : 2961, 1792, 1736, 1250, 1163, 1102

【実施例7】

レジストパターンの形成

前記実施例6で合成した共重合体を15 wt %のPGMEA溶液とし、樹脂に対してトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを2 wt %加えてレジストとした（補助溶媒として6 wt %のγ-ブチロラクトンを含む）。これをHMD S処理を施したシリコン基板上にスピンドルコートし、120°Cで60秒プリベークを行い、0.4 μm厚のレジスト被膜を形成した。これをA r Fエキシマレーザ露光装置で露光した後、100°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリノスした。露光量32 mJ/cm²で0.20 μmL/Sが解像した。

【0068】図1は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造方法を示す。図1(A)を参照するに、Si基板1の表面にゲート酸化膜2を形成し、P o l y-S i (ポリシリコン)膜3をCVDにより形成し、リンなどのn型の不純物を注入し低抵抗化する。その後スパッタあるいはCVDによりWSi膜4を形成する。次いで図1(B)に示すように、本レジストを塗布した後プリベークを行いK r Fエキシマ露光機により露光後PEBを行い、アルカリ現像により0.25 μmのパターン5を形成する。このレジストパターン5をマスクとし異方性エッティングでWSi膜4およびPoly-S i膜3をエッティングしPoly-S i膜3およびWSi膜4からなるゲート電極を形成する。

【0069】次に、イオン注入によりリンを注入してLD構造のN+拡散層6を形成する。レジストを剥離後、図1(C)のようにCVDにより酸化膜7を全面に形成する。次に図1(D)に示すように酸化膜7を異方性エッティングし、WSi膜4およびPoly-S i膜3からなるゲート電極側壁部サイドウォール8を形成する。次にWSi膜4およびサイドウォール8をマスクとしてイオン注入によりN+拡散層9を形成する。これを活性化させるため、窒素雰囲気中で熱処理し、その後酸素雰囲気中で加熱しゲート電極を熱酸化膜10で覆う(図1(E))。

【0070】その後、図1(F)に示すように層間絶縁膜11をCVDにより形成し、本レジストを塗布した後プリベークを行い、A r Fエキシマ露光機により露光後PEBを行い、アルカリ現像により0.20 μmの微細ホールパターンを形成する。このレジストパターンをマ

スクとし異方性エッティングで層間絶縁膜11にコンタクトホールを開孔しA1配線12を形成しNチャネルの微細MOSトランジスタを完成する。

【0071】本発明では、レジスト組成物の一部を構成するラクトン部分が大きな多極子モーメントを有するため、レジスト膜中に短波長での光吸収が小さく、ドライエッティング耐性の大きい脂環族系エステル基が含まれている場合にも、レジストパターン5は、その下の被エッティング層4に強固に密着する。本発明のレジスト組成物ではラクトン部分を、安価な2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンより形成することにより、安価に、しかも従来のメバロニックラクトンを使った場合よりも高い収率で合成することが可能になる。

【0072】

【発明の効果】本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で膨潤がなく、剥がれのない微細なポジティブレジストパターンを形成できる。また、このレジスト組成物の酸感応性重合体を共重合体の形とし、その第1のモノマー単位の側鎖に前記式(I)の構造の保護基含有カルボキシル基を含ませることに加えて、第2のモノマー単位にもその側鎖に第2の酸に不安定な保護基含有カルボキシル基を含ませた場合、カルボキシル基を保護している第2のエステル基が酸触媒反応によって脱離可能であるため、高い感度及び解像性を容易に得ることが出来る。また、特に2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンでは、モノマーの合成が容易かつ高収率で行えるため、大量供給が容易である。先の各実施例におい

て、モノマーおよび共重合体の合成の際、いずれも80%以上の収率が得られているのに注意すべきである。また、原料となる2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンは、メバロニックラクトンに比べて安価に入手できる。さらに、第2の保護基が多環性脂環式化合物の構造を有している場合、特にアダマンチル骨格を有している場合はRIE耐性も高く、かつ深紫外領域で高い透明性を有するため、ArFエキシマレーザのような極短波長の露光光源にも対応可能な新規な高感度レジストを提供できる。

【図面の簡単な説明】

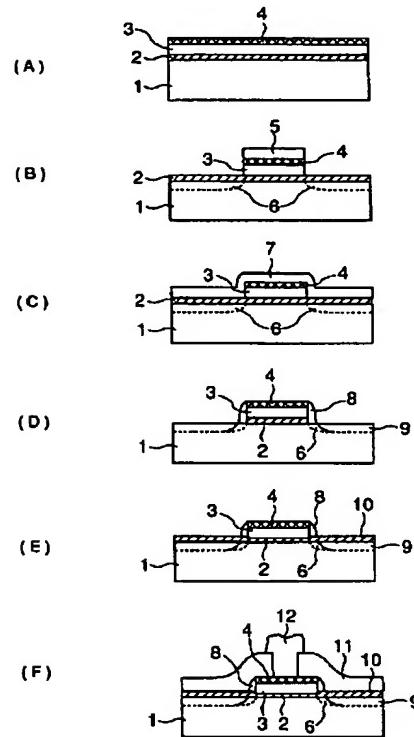
【図1】(A)～(F)は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 ポリシリコン膜
- 4 WSi膜
- 5 レジスト
- 6 N-型拡散領域
- 7 CVD酸化膜
- 8 サイドウォール
- 9 N+型拡散領域
- 10 热酸化膜
- 11 層間絶縁膜
- 12 配線層

【図1】

(A)～(F)は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造工程を示す図



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶	識別記号	F I
G O 3 F 7/033		G O 3 F 7/033
7/039	6 0 1	7/039 6 0 1
7/30		7/30
7/40	5 2 1	7/40 5 2 1
H O 1 L 21/027		H O 1 L 21/30 5 0 2 R
21/3065		21/302 H

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
 - BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.